

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/078716 A1

- (51) 国際特許分類: D04H 1/24, (MACHINO, Fumikazu) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 大阪瓦斯株式会社 社内 Osaka (JP).
D06M 15/41, 11/82, 13/292
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00821
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 29 日 (29.01.2003) (74) 代理人: 鎌田 充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大阪府 大阪市 北区西天満 6 丁目 3 番 1 9 号 フヨウビル 10 階 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-079374 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0046 大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目 1 番 2 号 Osaka (JP). 添付公開書類: 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 町野 史和 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CARBON FIBER FELTS AND HEAT-INSULATING MATERIALS

(54) 発明の名称: 炭素繊維フェルト及び断熱材

(57) Abstract: A carbon fiber felt constituted of a carbon fiber aggregate and a binder for joining the fibers of the aggregate is improved in fire resistance by incorporating a fireproofing agent into the felt. The fireproofing agent is composed of one or more members selected from among phosphorus compounds, boron compounds, silicone compounds, and so on. The fireproofing agent is used in an amount of about 1 to 30 parts by weight per 100 parts by weight of carbon fibers. The carbon fiber felts thus obtained and heat insulators made by using the same are excellent in fire resistance.

(57) 要約:

炭素繊維集合体と、この集合体の炭素繊維を接合するためのバインダー樹脂とで構成されている炭素繊維フェルトにおいて、耐火剤を含有させて耐火性を向上させる。前記耐火剤は、リン含有化合物、ホウ素含有化合物、シリコン化合物などで構成される。前記耐火剤の割合は、炭素繊維 100 重量部に対して、1～30 重量部程度である。得られた炭素繊維フェルト及びそれを用いた断熱材は、耐火性に優れている。

明 細 書

炭素繊維フェルト及び断熱材

5 技術分野

本発明は、耐火性に優れた炭素繊維フェルトとその製造方法及び前記フェルトで形成された断熱材に関する。

背景技術

- 10 炭素繊維は、耐熱性、機械的強度、耐久性などに優れるため、様々な用途に用いられ、例えば、各種の補強材や断熱材などとして使用されている。中でも、炭素繊維は、高温に対する耐性が高いだけでなく、温度遮断性にも優れるため、断熱材として広く使用されている。断熱材としては、例えば、半導体や機能性セラミックスなどの
- 15 分野において、真空炉、半導体単結晶成長炉、セラミックス焼結炉、C/Cコンポジット焼成炉などの高温処理炉の断熱材用充填材として使用されている。

- 特開平2-227244号公報には、複数層の炭素繊維製フェルトが、炭化物や黒鉛化物で接合された成形断熱材であって、各層を
- 20 形成する炭素繊維製フェルトの嵩密度が、接合面と直角な方向に嵩密度が段階的に減少している成形断熱材が開示されている。また、特開平2-258245号公報には、炭素繊維フェルトが渦巻状に巻回積層され、前記炭素繊維フェルトが積層層間に存在する樹脂の炭化物で一体化され、炭素繊維フェルト層が波打つことなく円周方向に連続して積層されている成形断熱材が開示されている。さらに、
- 25 WO98/38140号公報には、平均繊維直径0.5 μ m～5 μ m、平均繊維長1mm～15mmの炭素繊維からなる綿状炭素繊維集合体の繊維相互が熱硬化性樹脂で接合されている吸音断熱材が開示されている。特開2000-253958号公報には、繊維が相

互に絡まった状態にある炭素繊維体に熱硬化性樹脂を含浸させ、この熱硬化性樹脂をバインダーとして炭素繊維を相互に接着固定し、この炭素繊維体に弾力性を持たせるようにするイスのクッション部材の製造方法が開示されている。しかし、これらの断熱材や部材は、
5 高熱に対する耐性、特に耐火性が充分ではない。

従って、本発明の目的は、耐火性の高い炭素繊維フェルトとその製造方法、及び断熱材を提供することにある。

本発明の他の目的は、バインダー樹脂の特性を低下させることなく、高い耐火性を有する炭素繊維フェルトとその製造方法、及び断
10 熱材を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、簡便かつ有効に炭素繊維フェルトの耐火性を改善できる方法を提供することにある。

発明の開示

15 本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、耐火剤を含有させることにより、耐火性の高い炭素繊維フェルトが得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の炭素繊維フェルトは、炭素繊維集合体と、この集合体の炭素繊維を接合するためのバインダー樹脂とで構成され
20 ているフェルトであって、耐火剤を含有する。前記バインダー樹脂は、熱硬化性樹脂で構成されていてもよい。前記耐火剤は、リン含有化合物、ホウ素含有化合物、シリコン化合物（例えば、反応性基を有するシリコン化合物）などであってもよい。前記耐火剤は、少なくとも2つの反応性官能基を有するシリコン化合物で構成し
25 てもよい。前記反応性官能基は、加水分解縮合性基（ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基など）、エーテル基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、置換アミノ基、重合性不飽和基、イソシアネート基などであってもよく、通常、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基などである。前記シリコン化

合物は、オルガノシロキサン類（例えば、ポリオルガノシロキサン）、シラン類などであってもよい。前記耐火剤の割合は、炭素繊維 100 重量部に対して 1～30 重量部程度である。前記バインダー樹脂の割合は、炭素繊維 100 重量部に対して 1～50 重量部程度であってもよく、前記耐火剤の割合は、バインダー樹脂 100 重量部に対して 1～70 重量部（例えば、1～50 重量部）程度であってもよい。前記バインダー樹脂は、耐火剤を含んでいてもよい。前記炭素繊維は、極細の炭素繊維で構成されていてもよく、例えば、平均繊維径が 0.5～5 μm （例えば、0.5～2 μm ）程度であってもよい。前記炭素繊維は、ピッチ系炭素繊維で構成されていてもよい。前記炭素繊維は、異方性炭素繊維で構成されていてもよい。前記炭素繊維フェルトは、炭素繊維ウェブと、このウェブの炭素繊維を接合するための熱硬化性樹脂（例えば、フェノール系樹脂）とで構成されたフェルトであって、前記炭素繊維が、平均繊維径 0.5～5 μm （例えば、0.5～2 μm ）程度、平均繊維長 1～15 mm 程度の異方性ピッチ系炭素繊維で構成されているとともに、リン酸エステル類、ホウ酸類、シリコン化合物（例えば、反応性基を有するシリコン化合物）などで構成された耐火剤を、炭素繊維 100 重量部に対して 1.5～25 重量部（例えば、2～20 重量部）程度の割合で含有していてもよい。

本発明には、前記フェルトで形成された断熱材も含まれる。また、本発明には、バインダー樹脂で炭素繊維集合体を接合して炭素繊維フェルトを製造する方法であって、耐火剤の存在下で炭素繊維集合体をバインダー樹脂で接合する炭素繊維フェルトの製造方法も含まれる。前記方法は、例えば、熱硬化性樹脂及び耐火剤を含む混合液を炭素繊維集合体に付着させさせた後、前記熱硬化性樹脂を硬化させ、嵩密度 1～30 kg/m^3 の炭素繊維フェルトを製造する方法も含む。

発明を実施するための最良の形態

本発明の炭素繊維フェルトは、バインダー樹脂で接合された綿状炭素繊維集合体であって、耐火剤を含有している。炭素繊維集合体は、通常、炭素繊維がランダムに絡み合ってウェブを形成している。

5 [炭素繊維]

炭素繊維としては、例えば、ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、フェノール樹脂系炭素繊維、再生セルロース系炭素繊維（例えばレーヨン系炭素繊維、ポリノジック系炭素繊維等）、セルロース系炭素繊維、ポリビニルアルコール系炭素繊維等が例示できる。炭素繊維は、活性炭素繊維であってもよい。これらの炭素繊維は、単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

本発明では、これらの炭素繊維の中でも、ピッチから得られた炭素繊維（ピッチ系炭素繊維）を用いるのが好ましい。ピッチ系繊維は、慣用のピッチを熔融紡糸することにより得ることができ、ピッチとしては、石油系又は石炭系ピッチ等が使用できる。

ピッチ系炭素繊維は、例えば、ピッチ系繊維を生成させるための紡糸工程、ピッチ系繊維の融着を防止するための不融化又は耐炎化工程、及び不融化又は耐炎化处理されたピッチ系繊維を炭化处理又は黒鉛化处理する焼成工程を経て製造することができる。これらの工程は、非連続的に行ってもよいし、連続的に行ってもよい。

紡糸工程では、慣用の紡糸方法が使用でき、例えば、加熱熔融したピッチを紡糸ノズルから吐出させるとともに、紡糸ノズルの周囲から加熱ガスを噴出させるメルトブロー法を用いることができる。

不融化又は耐炎化工程では、例えば、不融化炉において、150～350℃、好ましくは160～340℃程度の酸化性気体（例えば、空気）を供給して加熱することができる。

焼成工程では、例えば、焼成炉において、不活性雰囲気又は真空下、400～4000℃、好ましくは500～3000℃、さらに好ましくは700～2500℃程度で加熱する方法を使用できる。

焼成工程では、温度2000～4000℃（好ましくは2300～3300℃）程度で黒鉛化（グラファイト化）してもよい。

炭素繊維を形成するための炭素前駆体（例えば、ピッチ）は、等方性前駆体（例えば、等方性ピッチなど）であってもよく、異方性前駆体（例えば、異方性ピッチなど）であってもよい。耐火性の点から、異方性前駆体（特に異方性ピッチ）が好ましい。異方性ピッチとしては、ピッチ成分、例えば、縮合多環式炭化水素（例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン、アセナフチレン、ピレン等）を重合して得られた異方性ピッチなどが挙げられる。炭素繊維としては、耐火性の点から、異方性炭素繊維が特に好ましい。

炭素繊維の平均繊維径は、例えば、0.3～20μm、好ましくは0.5～10μm、さらに好ましくは0.5～5μm（特に0.5～3μm）程度である。炭素繊維は、耐火性の点から極細炭素繊維であるのが好ましく、この極細炭素繊維の平均繊維径は、0.5～5μm、好ましくは0.5～3μm（例えば、1～3μm）、特に0.5～2μm（例えば、1～2μm）程度である。繊維径は、例えば、紡糸ノズル径などを制御することにより調整できる。極細繊維は、例えば、紡糸ノズルの吐出口の直径を0.2～0.5mm程度とし、加熱溶融温度や吐出速度、加熱ガスの温度や噴出速度を調整することにより得られる。

炭素繊維の平均繊維長は、例えば、0.5～20mm、好ましくは1～15mm、さらに好ましくは3～12mm程度である。なお、短繊維で構成された極細炭素繊維は、通常、マット状の形態であり、不融化又は耐炎、炭化处理で絡まって、綿状繊維集合体となる場合が多い。

炭素繊維は、無機繊維（例えば、ガラス繊維、アルミノケイ酸繊維、酸化アルミニウム繊維、炭化ケイ素繊維、ホウ素繊維、金属繊維等）などの耐火性の高い他の繊維を含んでいてもよい。他の繊維

の割合は、炭素繊維 100 重量部に対して、30 重量部以下、好ましくは 10 重量部以下程度である。

〔バインダー樹脂〕

- バインダー樹脂としては、熱可塑性樹脂（例えば、ビニル系樹脂、
5 アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性
ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂等）、熱硬化性樹脂等（例え
ば、ポリウレタン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール
系樹脂等）が使用できる。これらのバインダー樹脂のうち、熱硬化
性樹脂が好ましく使用できる。
- 10 熱硬化性樹脂としては、フェノール系樹脂（レゾール型、ノボラ
ック型フェノール樹脂等）、ポリイミド系樹脂（ポリエーテルイミド、
ポリアミドイミド、ポリアミノビスマレイミドなど）、アミノ系樹脂
（尿素樹脂、メラミン樹脂など）、フラン樹脂、ポリウレタン系樹脂、
エポキシ樹脂（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂など）、不飽和ポリ
15 エステル系樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、
熱硬化性アクリル系樹脂、シリコン系樹脂などが例示できる。熱
硬化性樹脂には、慣用の硬化剤を使用してもよい。これらの熱硬化
性樹脂のうち、耐火性の点から、フェノール系樹脂、ポリイミド系
樹脂、シリコン系樹脂など、特に、フェノール系樹脂が好ましい。
- 20 これらのバインダー樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使
用できる。バインダー樹脂の割合は、炭素繊維 100 重量部に対し
て、1～50 重量部、好ましくは 3～40 重量部、さらに好ましく
は 5～30 重量部程度である。

〔耐火剤〕

- 25 耐火剤としては、慣用の難燃剤などが使用でき、特に限定されな
いが、例えば、リン含有化合物、ホウ素含有化合物、シリコン化
合物（ケイ素含有化合物）などが例示できる。これらの耐火剤は、
単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。また、耐火剤は、反
応性基（樹脂や炭素繊維に対する反応性基、自己縮合性基など）を

有していてもよい。

リン含有化合物としては、例えば、リン酸エステル類〔脂肪族リン酸エステル（トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのトリC₁₋₁₀アルキルホスフェートなど）、芳香族リン酸エステル（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェートなどのトリC₆₋₂₀アリールホスフェート）、芳香族縮合リン酸エステル（レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）などのビスホスフェートや、これらのビスホスフェートに対応するポリホスフェートなど）など〕、亜リン酸エステル類〔脂肪族ホスファイト（トリメチルホスファイトなどのC₁₋₁₀アルキルホスファイトなど）、芳香族ホスファイト（トリフェニルホスファイトなどのトリC₆₋₂₀アリールホスファイトなど）など〕、ホスフォネート類（メチルネオペンチルフォスフォネートなど）、ホスフィンオキシド類（トリフェニルホスフィンオキシドなど）、ホスホン酸エステル類（メタンホスホン酸ジフェニルなど）、無機リン化合物（例えば、赤リンや、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸又はこれらの金属塩）などが例示できる。

これらのリン含有化合物のうち、リン酸エステル類、特に芳香族（縮合）リン酸エステル類が好ましい。これらのリン含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

ホウ素含有化合物としては、例えば、ホウ酸類〔ホウ酸（オルトホウ酸、メタホウ酸など）、縮合ホウ酸（ピロホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸、八ホウ酸など）、又はこれらの金属塩など〕や、ボラン類（トリメチルボラン、メチルジボラン、トリメチルジボランなどのアルキルボランや、トリフェニルボランなどのアリールボランなど）などが例示できる。

これらのホウ素含有化合物のうち、ホウ酸類、特にホウ酸又はその金属塩が好ましい。これらのホウ素含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

シリコーン化合物（ケイ素含有化合物）としては、例えば、オル
5 ガノシロキサン類〔オルガノシロキサン（ジメチルシロキサンなどのジC₁₋₁₀アルキルシロキサン、メチルフェニルシロキサンなどのC₁₋₁₀アルキルC₆₋₂₀アリールシロキサン、ジフェニルシロキサンなどのジC₆₋₂₀アリールシロキサンなど）、ポリオルガノシロキサン（ポリジメチルシロキサンなどのポリジC₁₋₁₀アルキルシロキサン、
10 ポリフェニルメチルシロキサンなどのポリC₆₋₂₀アリールC₁₋₁₀アルキルシロキサン、ポリジフェニルシロキサンなどのポリジC₆₋₂₀アリールシロキサン）など〕や、シラン類〔シラン化合物（ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシランなどのモノ乃至
15 テトラC₁₋₁₀アルキルシラン化合物、トリフェニルシランやテトラフェニルシランなどのモノ乃至テトラC₆₋₂₀アリールシラン化合物、クロロトリフェニルシラン、ジクロロジフェニルシラン、ジクロロメチルフェニルシランなどのハロシラン化合物など）、ポリシラン化
20 合物（ポリジメチルシランなどのポリジC₁₋₁₀アルキルシラン、ポリメチルフェニルシランなどのポリC₁₋₁₀アルキルC₆₋₂₀アリールシラン、ポリジフェニルシランなどのポリジC₆₋₂₀アリールシランなど）など〕などが例示できる。

前記シリコーン化合物は、少なくとも1つ（特に少なくとも2つ）の官能基（反応性基、縮合性基、重合性基など）を有していてもよい。このような官能基としては、例えば、加水分解縮合性基（ハロ
25 ゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基など）、エーテル基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基又は置換アミノ基（ジアルキルアミノ基など）、重合性不飽和基（ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基など）、イソシアネート基等が挙げられる。これらの官能基は、シリコーン化合物の主鎖末端及び／又は側

鎖に位置していてもよく、通常、シリコン化合物の末端に存在している。前記官能基は、バインダー樹脂及び／又は炭素繊維に対して架橋性の官能基であってもよく、縮合性基（前記加水分解縮合性基など）などの自己縮合性基であってもよい。

- 5 シリコン化合物としては、例えば、前記官能基を有するポリオルガノシロキサン（例えば、両末端にヒドロキシ基、 C_{1-2} アルコキシ基、エポキシ基などを有する変性ポリオルガノシロキサンなど）、前記官能基を有するシラン類（シランカップリング剤）[例えば、ハロゲン含有アルコキシシラン（2-クロロエチルトリ C_{1-2} アルコキシシランなど）、エポキシ基を有するアルコキシシラン（2-グリシジルオキシエチルトリ C_{1-2} アルコキシシランなど）、アミノ基を有するアルコキシシラン（2-アミノエチルトリ C_{1-2} アルコキシシランなど）、メルカプト基を有するアルコキシシラン（2-メルカプトエチルトリ C_{1-2} アルコキシシランなど）、ビニル基を有するアルコキシシラン（ビニルトリ C_{1-2} アルコキシシランなど）、エチレン性不飽和結合基を有するアルコキシシラン（2-（メタ）アクリロキシエチルトリ C_{1-2} アルコキシシランなど）など]などが挙げられる。
- 10
- 15

これらのシリコン化合物のうち、オルガノシロキサン類〔特にポリオルガノシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサンなどのポリジ C_{1-6} アルキルシロキサン、ポリ C_{6-10} アリール C_{1-6} アルキルシロキサンなど）〕、シランカップリング剤、又はこれらの組み合わせなどが好ましい。これらのシリコン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

20

- これらの耐火剤は、溶媒フリーの形態で使用してもよく、溶液、
- 25 エマルジョンなどの形態で使用してもよい。

これらの耐火剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。また、耐火剤は、他の慣用の難燃剤と併用することもできる。

耐火剤の割合は、炭素繊維 100 重量部に対して 1～30 重量部（例えば、1.5～25 重量部）、好ましくは 2～20 重量部、さら

に好ましくは5～15重量部程度である。

バインダー樹脂に対する耐火剤の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して1～100重量部程度の範囲から選択でき、例えば、1～70重量部（例えば、3～20重量部）、好ましくは6～70重量部、さらに好ましくは10～50重量部（特に、10～40重量部）、通常20～30重量部程度である。また、バインダー樹脂に対する耐火剤の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して、5～50重量部（例えば、5～10重量部）程度であってもよい。本発明では、バインダー樹脂の特性を低下させることなく、多量の耐火剤を使用することができる。

これらの耐火剤は、他の成分、例えば、無機酸化物〔シリカ（コロイダルシリカ（ SiO_2 ）など）、アルミナなど〕などの無機化合物と組み合わせて使用してもよい。

〔炭素繊維フェルト及び断熱材〕

炭素繊維フェルトの嵩密度は、用途に応じて選択でき、例えば、1～30 kg/m^3 、好ましくは3～25 kg/m^3 、さらに好ましくは5～25 kg/m^3 （特に8～25 kg/m^3 ）程度である。耐火性の点からは、嵩密度は大きい方が好ましい。

炭素繊維フェルトの厚みは、用途によって選択すればよく、特に限定されないが、例えば、1～100 mm、好ましくは5～50 mm、さらに好ましくは10～30 mm程度である。

本発明の炭素繊維フェルトは、耐火剤の存在下で、炭素繊維集合体（例えば、炭素繊維ウェブ）をバインダー樹脂で接合することにより得られる。バインダー樹脂が熱硬化性樹脂の場合は、バインダー樹脂を炭素繊維集合体（例えば、炭素繊維ウェブ）に付着させた後、バインダー樹脂を硬化させて炭素繊維フェルトを得ることができる。耐火剤は、予め炭素繊維集合体に散布して用いてもよいが、簡便性の点から、通常、バインダー樹脂に含有させて用いる。バインダー樹脂及び耐火剤は、通常、溶媒と組み合わせて、混合液とし

て使用する場合が多い。

炭素繊維集合体（例えば、炭素繊維ウェブ）へのバインダー樹脂の付与方法は、バインダー樹脂溶液（又は樹脂及び耐火剤を含む混合液）に炭素繊維集合体（例えば、炭素繊維ウェブ）を含浸する方法に限らず、炭素繊維集合体（例えば、炭素繊維ウェブ）にバインダー樹脂溶液（又は樹脂及び耐火剤を含む混合液）をスプレーする方法、バインダー樹脂溶液を直接塗布又は散布する方法等が挙げられる。なお、バインダー樹脂溶液を炭素繊維集合体（例えば、炭素繊維ウェブ）に付着させた後、通常、乾燥により、溶媒を除去してもよい。

バインダー樹脂溶液において、バインダー樹脂と溶媒の割合（重量比）は、溶媒／バインダー樹脂＝ $99/1 \sim 50/50$ 、好ましくは $95/5 \sim 55/45$ 、さらに好ましくは $90/10 \sim 60/40$ 程度である。

バインダー樹脂溶液に耐火剤を含有させる場合、バインダー樹脂と耐火剤との割合（重量比）は、固形分換算で、バインダー樹脂／耐火剤＝ $99/1 \sim 50/50$ 程度の範囲から選択でき、例えば、 $99/1 \sim 60/40$ （例えば、 $97/3 \sim 80/20$ ）、好ましくは $94/6 \sim 60/40$ 、さらに好ましくは $90/10 \sim 65/35$ （特に、 $90/10 \sim 70/30$ ）、通常 $80/20 \sim 75/25$ 程度である。また、バインダー樹脂と耐火剤との割合（重量比）は、固形分換算で、バインダー樹脂／耐火剤＝ $95/5 \sim 65/35$ （例えば、 $95/5 \sim 90/10$ ）程度であつてもよい。

溶媒としては、バインダー樹脂の種類によって異なるが、慣用の溶媒を用いることができ、例えば、水、アルコール類（例えば、エタノール、イソプロパノール等）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、塩化メチレンなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン等）、エステル類（酢酸エチルなど）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、セロソルブ類（例えば、

メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等)、芳香族炭化水素類(トルエンなど)、脂肪族炭化水素類(ヘキサンなど)、脂環族炭化水素類(シクロヘキサンなど)等が例示できる。これらの溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- 5 これらのバインダー樹脂は、他の成分、例えば、無機酸化物[シリカ(コロイダルシリカ(SiO_2)など)、アルミナなど]などの無機化合物と組み合わせて使用してもよい。

- バインダー樹脂が熱硬化性樹脂の場合、熱硬化性樹脂を熱硬化させるための温度は、熱硬化性樹脂の種類によって異なるが、通常、
10 50～400℃、好ましくは70～300℃、さらに好ましくは100～300℃程度あり、硬化時間は、通常、1分間～24時間、さらに好ましくは1分間～10時間、さらに好ましくは3分間～1時間程度である。熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂を用いる場合、例えば、150～300℃(特に180～270℃)程度の温度で、
15 1～10分間(3～7分間)程度硬化させてもよい。

炭素繊維フェルトは、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。また、炭素繊維フェルトは、全体に亘り均一な密度を有していてもよく、厚み方向に密度勾配を設けてもよい。

- なお、所定の嵩密度の炭素繊維フェルトを得るため、炭素繊維集
20 合体(例えば、炭素繊維ウェブ)は、炭素繊維フェルトに対応する所定の嵩密度を有していてもよく、炭素繊維集合体(例えば、炭素繊維ウェブ)にバインダー樹脂を付着させた後、必要に応じて乾燥し、機械的に圧縮させて樹脂を硬化させ、所定の嵩密度の炭素繊維フェルトを調製してもよい。例えば、炭素繊維フェルトの嵩密度を
25 高めるために、バインダー樹脂を付着させた炭素繊維ウェブをニードルパンチなどの圧縮方法によって機械的に圧縮してもよい。

炭素繊維のフェルト化工程は、前記炭素繊維の製造工程と非連続的に行ってもよいし、連続的に行ってもよい。

なお、必要であれば、バインダー樹脂を焼成し、炭素化又は黒鉛

化してもよい。

- 本発明では、耐火剤を用いるので、炭素繊維フェルトの耐火性を向上できる。また、バインダー樹脂の特性を低下させることなく、炭素繊維フェルトの耐火性を向上できる。さらに、簡便かつ有効に
- 5 炭素繊維フェルトの耐火性を改善することができる。

産業上の利用可能性

- 本発明の炭素繊維フェルトは、耐火剤を含有するため、耐火性を向上できるとともに、高温又は高熱に対する耐性が高い。また、機械的特性や耐久性が優れる。従って、この炭素繊維フェルト又はこのフェルトで形成された成形品は、断熱材、充填材、補強材、緩衝材等の各種材料に用いることができる。特に、200～500℃、例えば300～400℃程度の高温でも物性の劣化を抑制できるので、各種断熱材、例えば、航空機、高速鉄道車両、宇宙船等の高速
- 10 輸送機の断熱材や、抵抗炉、誘導電気炉、真空蒸着炉、半導体単結晶成長炉、セラミックス焼結炉、C/Cコンポジット焼成炉等の高温炉の断熱材などに適している。
- 15

実施例

- 20 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に、用いた耐火剤を示すとともに、耐火性の評価方法を以下に示す。

〔耐火剤〕

- リン酸エステル：大八化学（株）製、CDP（クレジルジフェニ
- 25 ルホスフェート）

ホウ酸：和光純薬（株）製、試薬特級

シリコン化合物（S）

S-1：信越化学（株）製、繊維処理剤、Polon MF-33A〔両末端がヒドロキシル基であるポリジメチルシロキサン及び乳化剤を

含む]

S-2 : 信越化学 (株) 製、Polon MF-56 [両末端がヒドロキシル基であるポリジメチルシロキサン、アルコキシシラン、コロイダルシリカ、及び乳化剤を含む]

- 5 S-3 : 信越化学 (株) 製、KM-2002L-1 [両末端がヒドロキシル基であるポリジメチルシロキサン、アルコキシシラン、コロイダルシリカ、及び乳化剤を含む]

- 10 S-4 : 信越化学 (株) 製、KM-9739 [両末端がヒドロキシル基であるポリメチルフェニルシロキサン、アルコキシシラン、コロイダルシリカ、及び乳化剤を含む]

[耐火性]

- 15 得られた断熱材をガスバーナー (熱量 : 63 万 kJ / 時間、バーナーとフェルトとの間隔 : 150 mm) を用いて、燃焼させて断熱材に孔が空くまでの時間を測定した。この時間が長いほど耐火性が高い。

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1

- 20 縮合多環式炭化水素を重合して得られた異方性ピッチを 320 °C で熔融紡糸した。次いで、この繊維を空気雰囲気中で 300 °C、30 分間加熱して不融化処理した。さらに、750 °C の不活性ガス雰囲気中で 30 分間加熱して炭化処理することによって、平均繊維径 1.5 μm の異方性炭素繊維が得られた。この炭素繊維を開繊し、表 1 に示す耐火剤を含有するフェノール樹脂水溶液を噴霧しながら集綿して、耐火剤を含有する炭素繊維集合体とし、この炭素繊維集合体を 250 °C で 10 分間加熱して硬化させ、嵩密度 7.5 kg / m^3 の炭素繊維フェルト (厚み 25 mm) を製造した。なお、炭素繊維 25 100 重量部に対して、耐火剤の割合は 5 重量部であり、フェノール樹脂の割合は 20 重量部である。耐火性を評価した結果を表 1 に示す。

表 1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
耐火剤	なし	リン酸 エステル	ホウ酸	S-1
耐火性(分)	6	8	7	8

実施例 4～6 及び比較例 2

- 石炭タールから得られた等方性ピッチを 300℃で溶融紡糸した。
- 5 次いで、この繊維を空気雰囲気中で 320℃、30 分間加熱して不融
 化処理した。さらに、750℃の不活性ガス雰囲気中で 30 分間加
 熱して炭化処理することによって、平均繊維径 1.5 μm の等方性
 炭素繊維が得られた。この炭素繊維を開繊し、表 2 に示す耐火剤を
 含有するフェノール樹脂水溶液を噴霧しながら集綿して、耐火剤を
 10 含有する炭素繊維集合体とし、この炭素繊維集合体を 250℃で 1
 0 分間加熱して硬化させ、嵩密度 7.5 kg/m^3 の炭素繊維フェ
 ルト（厚み 25 mm）を製造した。なお、炭素繊維 100 重量部に
 対して、耐火剤の割合は 5 重量部であり、フェノール樹脂の割合は
 20 重量部である。耐火性を評価した結果を表 2 に示す。

15

表 2

	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6
耐火剤	なし	リン酸 エステル	ホウ酸	S-1
耐火性(分)	2	3	2.5	3

実施例 7～9

- 縮合多環式炭化水素を重合して得られた異方性ピッチを 320℃
- 20 で溶融紡糸した。次いで、この繊維を空気雰囲気中で 300℃、30
 分間加熱して不融化处理した。さらに、750℃の不活性ガス雰
 囲気中で 30 分間加熱して炭化処理することによって、平均繊維径 1.
 5 μm の異方性炭素繊維が得られた。この炭素繊維を開繊し、表 3
 に示す耐火剤を含有するフェノール樹脂水溶液を噴霧しながら集綿

して、耐火剤を含有する炭素繊維集合体とし、この炭素繊維集合体を 250℃で 10 分間加熱して硬化させ、嵩密度 7.5 kg/m³ の炭素繊維フェルト（厚み 25 mm）を製造した。なお、炭素繊維 100 重量部に対して、耐火剤の割合は 2 重量部であり、フェノール樹脂の割合は 20 重量部である。耐火性を評価した結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
耐火剤	リン酸 エステル	ホウ酸	S-1
耐火性(分)	7	6.5	7

10 実施例 10～15

縮合多環式炭化水素を重合して得られた異方性ピッチを 320℃で溶融紡糸した。次いで、この繊維を空気雰囲気中で 300℃、30 分間加熱して不融化处理した。さらに、750℃の不活性ガス雰囲気中で 30 分間加熱して炭化处理することによって、平均繊維径 1.5 μm の異方性炭素繊維が得られた。この炭素繊維を開繊し、表 4 に示す耐火剤を含有するフェノール樹脂水溶液を噴霧しながら集綿して、耐火剤を含有する炭素繊維集合体とし、この炭素繊維集合体を 250℃で 10 分間加熱して硬化させ、嵩密度 7.5 kg/m³ の炭素繊維フェルト（厚み 25 mm）を製造した。なお、炭素繊維 100 重量部に対して、耐火剤の割合は 5 又は 10 重量部であり、フェノール樹脂の割合は 20 重量部である。耐火性を評価した結果を表 4 に示す。

表 4

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
耐火剤 (重量部)	S-2 5	S-2 10	S-3 5	S-3 10	S-4 5	S-4 10
耐火性(分)	8	10	8	10	8	10

表の結果から明らかなように、実施例の断熱材では、耐火剤を含有するため、高い耐火性を示している。また、異方性ピッチ系炭素繊維を用いた断熱材の方が、等方性ピッチ系炭素繊維を用いた断熱材に比べて、耐火性が高い。これに対して、比較例の断熱材は、耐火剤を含有しないため、耐火性が充分でない。

請求の範囲

1. 炭素繊維集合体と、この集合体の炭素繊維を接合するためのバインダー樹脂とで構成されているフェルトであって、耐火剤を
5 含有する炭素繊維フェルト。
2. バインダー樹脂が、熱硬化性樹脂で構成されている請求項 1 記載のフェルト。
3. 耐火剤が、リン含有化合物、ホウ素含有化合物及びシリコーン化合物から選択された少なくとも一種で構成されている請求項
10 1 記載のフェルト。
4. 耐火剤が、反応性基を有するシリコーン化合物で構成されている請求項 1 記載のフェルト。
5. 耐火剤が、少なくとも 2 つの反応性官能基を有するシリコーン化合物で構成されている請求項 1 記載のフェルト。
- 15 6. 反応性官能基が、加水分解縮合性基、エーテル基、エポキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、置換アミノ基、重合性不飽和基及びイソシアネート基からなる群より選択された少なくとも一種で構成され、かつシリコーン化合物が、オルガノシロキサン類及びシラン類からなる群より選択された少なくとも一種で
20 構成されている請求項 5 記載のフェルト。
7. 耐火剤が、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基からなる群より選択された少なくとも一種の官能基を有するポリオルガノシロキサンで構成されている請求項 5 記載のフェルト。
8. 耐火剤の割合が、炭素繊維 100 重量部に対して 1 ~ 30
25 重量部である請求項 1 記載のフェルト。
9. バインダー樹脂の割合が炭素繊維 100 重量部に対して 1 ~ 50 重量部であり、かつ耐火剤の割合がバインダー樹脂 100 重量部に対して 1 ~ 70 重量部である請求項 1 記載のフェルト。
10. バインダー樹脂が耐火剤を含む請求項 1 記載のフェルト。

- 1 1. 炭素繊維が極細の炭素繊維で構成されている請求項 1 記載のフェルト。
- 1 2. 炭素繊維の平均繊維径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載のフェルト。
- 5 1 3. 炭素繊維がピッチ系炭素繊維で構成されている請求項 1 記載のフェルト。
- 1 4. 炭素繊維が異方性炭素繊維で構成されている請求項 1 記載のフェルト。
- 1 5. 炭素繊維ウェブと、このウェブの炭素繊維を接合するための熱硬化性樹脂とで構成されたフェルトであって、炭素繊維が、平均繊維径 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $1 \sim 15 \text{mm}$ の異方性ピッチ系炭素繊維で構成されているとともに、リン酸エステル類、ホウ酸類及びシリコン化合物から選択された少なくとも一種の耐火剤を、炭素繊維 100 重量部に対して $1.5 \sim 25$ 重量部の割合で含有する請求項 1 記載のフェルト。
- 15 1 6. 炭素繊維の平均繊維径が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、熱硬化性樹脂が少なくともフェノール系樹脂で構成され、耐火剤が、反応性基を有するシリコン化合物で構成されるとともに、前記耐火剤を炭素繊維 100 重量部に対して $2 \sim 20$ 重量部の割合で含有する請求項 1 5 記載のフェルト。
- 20 1 7. 請求項 1 記載のフェルトで形成された断熱材。
- 1 8. バインダー樹脂で炭素繊維集合体を接合して炭素繊維フェルトを製造する方法であって、耐火剤の存在下で炭素繊維集合体をバインダー樹脂で接合する炭素繊維フェルトの製造方法。
- 25 1 9. 熱硬化性樹脂及び耐火剤を含む混合液を炭素繊維集合体に付着させた後、前記熱硬化性樹脂を硬化させ、嵩密度 $1 \sim 30 \text{kg/m}^3$ の炭素繊維フェルトを製造する請求項 1 8 記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D04H1/42, D06M15/41, D06M11/82, D06M13/292

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D04H1/42, D06M15/41, D06M11/82, D06M13/292

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL D04H1/42, CARBON FIBER

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-131852 A (KUREHA Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Full text (Family: none)	1, 3, 8, 9, 10, 13, 18
Y		2, 4-7, 11, 12, 14-17, 19
Y	JP 2000-253958 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text (Family: none)	2, 15, 16, 19
Y	EP 652245 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 10 May, 1995 (10.05.95), Full text & JP 7-292108 A & US 5650474 A	4-7, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 April, 2003 (30.04.03)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98/38140 A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 03 September, 1998 (03.09.98), Full text & EP 963964 A	11, 12, 14-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D04H1/42 D06M15/41 D06M11/82 D06M13/292

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D04H1/42 D06M15/41 D06M11/82 D06M13/292

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D04H1/42, CARBON FIBER

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-131852 A (呉羽テック株式会社) 2001.05.15, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 8, 9, 10, 13, 18
Y		2, 4-7, 11, 12, 14-17, 19

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.04.03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-253958 A (大阪瓦斯株式会社) 2000. 09. 19, 全文 (ファミリーなし)	2, 15, 16, 19
Y	EP 652245 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 1995. 05. 10, 全文 & JP 7-292108 A & US 5650474 A	4-7, 16
Y	WO 98/38140 A1 (OSAKA GAS CO., LTD.) 1998. 09. 03, 全文 & EP 963964 A	11, 12, 14-17